

## 明 細 書

## 液浸用上層膜形成組成物およびフォトレジストパターン形成方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、リソグラフィの微細化のために使用される液浸露光時にフォトレジストの保護と、フォトレジスト成分の溶出を抑え投影露光装置のレンズを保護する上層膜を形成するのに有用な液浸用上層膜形成組成物および該上層膜を用いるフォトレジストパターン形成方法に関する。

## 背景技術

[0002] 半導体素子等を製造するに際し、フォトマスクとしてのレチクルのパターンを投影光学系を介して、フォトレジストが塗布されたウェハ上の各ショット領域に転写するステッパー型、またはステップアンドスキャン方式の投影露光装置が使用されている。

投影露光装置に備えられている投影光学系の解像度は、使用する露光波長が短く、投影光学系の開口数が多いほど高くなる。そのため、集積回路の微細化に伴い投影露光装置で使用する放射線の波長である露光波長は年々短波長化しており、投影光学系の開口数も増大してきている。

また、露光を行なう際には、解像度と同様に焦点深度も重要となる。解像度 $R$ 、および焦点深度 $\delta$ はそれぞれ以下の数式で表される。

$$R = k1 \cdot \lambda / NA \quad (i)$$

$$\delta = k2 \cdot \lambda / NA^2 \quad (ii)$$

ここで、 $\lambda$ は露光波長、 $NA$ は投影光学系の開口数、 $k1$ 、 $k2$ はプロセス係数である。同じ解像度 $R$ を得る場合には短い波長を有する放射線を用いた方が大きな焦点深度 $\delta$ を得ることができる。

[0003] この場合、露光されるウェハ表面にはフォトレジスト膜が形成されており、このフォトレジスト膜にパターンが転写される。従来の投影露光装置では、ウェハが配置される空間は空気または窒素で満たされている。このとき、ウェハと投影露光装置のレンズとの空間が屈折率 $n$ の媒体で満たされると、上記の解像度 $R$ 、焦点深度 $\delta$ は以下の数式にて表される。

$$R = k_1 \cdot (\lambda / n) / NA \quad (\text{iii})$$

$$\delta = k_2 \cdot n \lambda / NA^2 \quad (\text{iv})$$

例えば、ArFプロセスで、上記媒体として水を使用すると波長193nmの光の水中での屈折率 $n = 1.44$ を用いると、空気または窒素を媒体とする露光時と比較し、解像度 $R$ は69.4% ( $R = k_1 \cdot (\lambda / 1.44) / NA$ )、焦点深度は144% ( $\delta = k_2 \cdot 1.44 \lambda / NA^2$ )となる。

このように露光するための放射線の波長を短波長化し、より微細なパターンを転写できる投影露光する方法を液浸露光といい、リソグラフィーの微細化、特に数10nm単位のリソグラフィーには、必須の技術と考えられ、その投影露光装置も知られている(特許文献1参照)。

液浸露光方法においては、ウェハ上に塗布・形成されたフォトレジスト膜と投影露光装置のレンズはそれぞれ水と接触する。そのため、フォトレジスト膜に水が浸透し、フォトレジストの解像度が低下することがある。また、投影露光装置のレンズはフォトレジストを構成する成分が水へ溶出することによりレンズ表面を汚染することもある。

- [0004] このため、フォトレジスト膜と水とを遮断する目的で、フォトレジスト膜上に上層膜を形成する方法があるが、この上層膜は放射線の波長に対して十分な透過性とフォトレジスト膜とインターミキシングを起こすことなくフォトレジスト膜上に保護膜を形成でき、さらに液浸露光時に際して水に溶出することなく安定な被膜を維持し、かつ現像液であるアルカリ液に容易に溶解する上層膜が形成される必要がある。

特許文献1:特開平11-176727号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、露光波長、特に248nm(KrF)および193nm(ArF)での十分な透過性と、フォトレジスト膜とインターミキシングを起こすことなくフォトレジスト上に被膜を形成でき、さらに液浸露光時の水に溶出することなく安定な被膜を維持し、かつアルカリ現像液に容易に溶解する上層膜を形成するための液浸用上層膜形成組成物およびフォトレジストパターン形成方法の提供を目的とする。

## 課題を解決するための手段

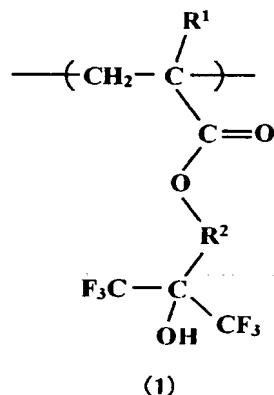
[0006] 本発明の液浸用上層膜形成組成物は、レンズとフォトレジスト膜との間に水を介して放射線照射する液浸露光装置を用いるときに、上記フォトレジスト膜に被覆される組成物であって、この組成物は、放射線照射時の水に安定な膜を形成し、その後の現像液に溶解する樹脂と、炭素数6以下の1価アルコールを含む溶媒とからなることを特徴とする。

また、上記樹脂が、フッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位を含むことを特徴とする。

また、上記フッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位は、少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位であることを特徴とする。

また、上記 $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位が、下記式(1)で表される繰返し単位であることを特徴とする。

[化2]



式(1)において $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^2$ は有機基を、それぞれ表す。

また、本発明のフォトレジストパターン形成方法は、基板上にフォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成する工程と、該フォトレジスト膜に上記液浸用上層膜形成組成物を用いて上層膜を形成する工程と、該フォトレジスト膜および上層膜に水を媒体として、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成する工程とを備えてなることを特徴とする。

## 発明の効果

- [0007] 本発明の液浸用上層膜を形成するための組成物は、フォトレジスト膜に容易に塗布することができ、その上層膜は液浸露光時に、レンズおよびレジストを保護し、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを形成することができる。

そのため、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0008] 液浸用上層膜を形成するための組成物より得られる上層膜は、液浸露光時にフォトレジスト膜と水とが直接接触することを防ぎ、水の浸透によるフォトレジスト膜のリソグラフィ性能を劣化させることがなく、かつフォトレジスト膜より溶出する成分による投影露光装置のレンズの汚染を防止する作用がある。

- [0009] 本発明の液浸用上層膜形成組成物を構成する樹脂は、放射線照射時に水に安定な膜を形成することができ、かつレジストパターンを形成するための現像液に溶解する樹脂である。

ここで、放射線照射時において水に安定な膜とは、後述する水への安定性評価方法により測定したときの膜厚変化が初期膜厚の0.5%以内であることをいう。また、レジストパターン形成後の現像液に溶解するとは、アルカリ性水溶液を用いた現像後のレジストパターン上に目視で残渣がなく上層膜が除去されていることをいう。すなわち、本発明に係る樹脂は水に対して殆ど溶解することなく、かつ水を介して照射される放射線照射後のアルカリ性水溶液を用いる現像時に、該アルカリ性水溶液に溶解するアルカリ可溶性樹脂である。

- [0010] 水に安定な膜を形成でき、かつレジストパターン形成後の現像液に溶解するアルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基を有する繰返し単位、フェノール部位を有する繰返し単位、およびフッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位、特に少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位を単独でまたは混合して含有する樹脂が挙げられる。

- [0011] カルボキシル基を有する繰返し単位を与えるラジカル重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、アトロパ酸、3-アセチルオキシ(メタ)アクリル酸、

3-ベンゾイルオキシ(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -メトキシアクリル酸、3-シクロヘキシル(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類;フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ポリカルボン酸類;該不飽和ポリカルボン酸のモノメチルエステル、モノエチルエステル、モノn-プロピルエステル、モノn-ブチルエステル等のモノエステル類;2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- $\alpha$ -カルボキシアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- $\alpha$ -カルボキシメチルアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- $\alpha$ -メトキシカルボニルアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- $\alpha$ -アセチルオキシアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- $\alpha$ -フェニルアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- $\alpha$ -ベンジルアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- $\alpha$ -メトキシアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- $\alpha$ -シクロヘキシルアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸、2- $\alpha$ -シアノアクリルアミド-2-メチルプロパンカルボン酸等を挙げることができる。

上記の内、(メタ)アクリル酸、クロトン酸が好ましい。

[0012] フェノール部位を有する繰返し単位を与えるラジカル重合性単量体としては、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-p-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-m-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-o-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノール、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシスチレン誘導体、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、4-ヒドロキシ-3,5-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル(メタ)アクリルアミド、4-ヒドロキシ-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシ-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド誘導体、が挙げられる。

これらのうち、p-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチルヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミドが好ましい。

[0013] フッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位としては、特に少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位が好ましい。

少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位において、フルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基が好ましい。 $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を少なくとも1個含むことにより、フルオロアルキル基の電子吸引力によりアルコール性水酸基の水素原子が離脱しやすくなり、水溶液中で酸性を呈する。そのため、純水に対しては不溶性となるが、アルカリ可溶性となる。この例としては、上記式(1)で表される繰返し単位が挙げられる。

ここで、式(1)中の $R^1$ は、水素原子またはメチル基であり、いずれも使用することが可能である。

式(1)中の $R^2$ は有機基を表し、好ましくは2価の炭化水素基を表す。2価の炭化水素基の中で好ましくは鎖状または環状の炭化水素基を表す。

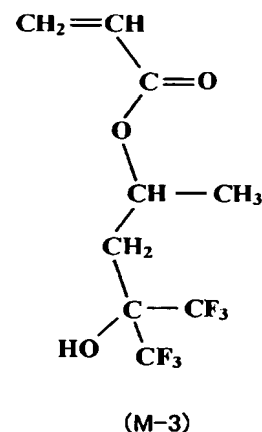
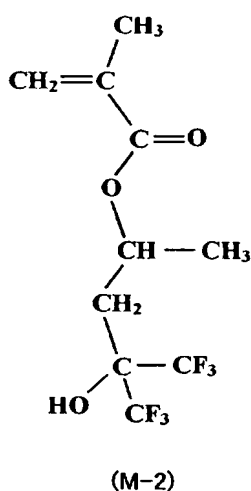
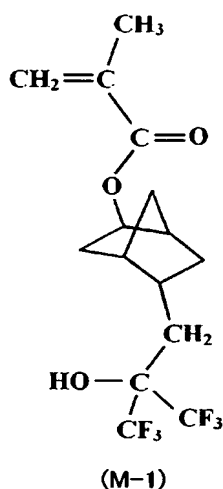
好ましい $R^2$ としては、メチレン基、エチレン基、1, 3-プロピレン基もしくは1, 2-プロピレン基などのプロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基、ノナデカメチレン基、インサレン基、1-メチル-1, 3-プロピレン基、2-メチル-1, 3-プロピレン基、2-メチル-1, 2-プロピレン基、1-メチル-1, 4-ブチレン基、2-メチル-1, 4-ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、または、2-プロピリデン基等の飽和鎖状炭化水素基、1, 3-シクロブチレン基などのシクロブチレン基、1, 3-シクロペンチレン基などのシクロペンチレン基、1, 4-シクロヘキシレン基などのシクロヘキシレン基、1, 5-シクロオクチレン基などのシクロオクチレン基等の炭素数3-10のシクロアルキレン基などの単環式炭化水素環基、1, 4-ノルボルニレン基もしくは2, 5-ノルボルニレン基などのノルボルニレン基、1, 5-アダマンチレン基、2, 6-アダマンチレン基などのアダマンチレン基等の2-4環式炭素数4-30の炭化水素環基などの架橋環式炭化水素環基等が挙げられる

[0014] 特に、 $R^2$ として2価の脂肪族環状炭化水素基を含むときは、ビストリフルオロメチルヒドロキシメチル基と該脂肪族環状炭化水素基との間にスペーサーとして炭素数1～4のアルキレン基を挿入することが好ましい。

また、式(1)としては、 $R^2$ が2, 5-ノルボルニレン基を含む炭化水素基、1, 2-プロピレン基が好ましい。

上記式(1)で表される繰返し単位を生成する好適なラジカル重合性単量体を式(M-1)～(M-3)に表す。

[化3]



[0015] 少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位以外のフッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位としては、フルオロアルキル基を側鎖に有する繰返し単位が好ましい。該繰返し単位は、フルオロアルキル(メタ)アクリレートと共重合することで得られる。この繰返し単位は、上層膜の屈折率をコントロールする目的で配合される。

フルオロアルキル(メタ)アクリレート単量体としては、例えばジフルオロメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロメチル(メタ)アクリレート、2, 2-ジフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチル(メタ)アクリレート、1-(パーフルオロメチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロメチル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート

、パーフルオロエチルメチル(メタ)アクリレート、ジ(パーフルオロメチル)メチル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1-(パーフルオロエチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロエチル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロプロピルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロプロピル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、パーフルオロブチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、パーフルオロペンチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロペンチル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-テトラデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、パーフルオロヘプチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘプチル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノニル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロノニル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-オクタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、パーフルオロノニルメチル(メタ)アクリレート、パーフルオロデシル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,



2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリドデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート等のフルオロアルキル基の炭素数が1-20であるフルオロアルキル(メタ)アクリレート類、

[0016] (2, 2, 2-トリフルオロエチル)  $\alpha$ -カルボキシアクリレート、(パーフルオロエチルメチル)  $\alpha$ -カルボキシアクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)  $\alpha$ -カルボキシメチルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル)  $\alpha$ -カルボキシメチルアクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)  $\alpha$ -メトキシカルボニルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル)  $\alpha$ -メトキシカルボニルアクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)  $\alpha$ -アセチルオキシアクリレート、(パーフルオロエチルメチル)  $\alpha$ -アセチルオキシアクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)  $\alpha$ -フェニルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル)  $\alpha$ -フェニルアクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)  $\alpha$ -ベンジルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル)  $\alpha$ -ベンジルアクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)  $\alpha$ -エトキシアクリレート、(パーフルオロエチルメチル)  $\alpha$ -エトキシアクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)  $\alpha$ -2-メトキシエチルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル)  $\alpha$ -2-メトキシエチルアクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)  $\alpha$ -シクロヘキシルアクリレート、(パーフルオロエチルメチル)  $\alpha$ -シクロヘキシルアクリレート、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)  $\alpha$ -シアノアクリレート、(パーフルオロエチルメチル)  $\alpha$ -シアノアクリレート、3[4[1-トリフルオロメチル-2, 2-ビス[ビス(トリフルオロメチル)フルオロメチル]エチニルオキシ]ベンゾオキシ]2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)2-フェニルアクリレート、(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)2-ベンジルアクリレート、(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)2-エトキシアクリレート、(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)2-シクロヘキシルアクリレート、(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)2-シアノアクリレート等を挙げることができる。これらのフルオロアルキル基含有単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明において、フルオロアルキル基含有単量体としては、フルオロアルキル基の炭素数が1-20であるフルオロアルキル(メタ)アクリレート類が好ましく、なかでもパ

フルオロアルキル(メタ)アクリレートおよびパーフルオロアルキル基がメチレン基、エチレン基あるいはスルホニルアミノ基を介してエステル酸素原子に結合したフルオロアルキル(メタ)アクリレート類が特に好ましい。

[0017] 本発明のアルカリ可溶性樹脂には、樹脂の分子量、ガラス転移点などを制御する目的で、他のラジカル重合性単量体を共重合することができる。「他の」とは、前出のラジカル重合性単量体以外のラジカル重合性単量体の意味である。また、酸解離性基含有単量体を共重合することができる。

他のラジカル重合性単量体または酸解離性基含有単量体としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸アリールエステル類、ジカルボン酸ジエステル類、ニトリル基含有ラジカル重合性単量体、アミド結合含有ラジカル重合性単量体、脂肪酸ビニル類、塩素含有ラジカル重合性単量体、共役ジオレフィン、水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステル等を挙げることができる。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-プロピル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-シクロヘキシル(メタ)アクリレート、1-エチル-1-シクロヘキシル(メタ)アクリレート、1-プロピル-1-シクロヘキシル(メタ)アクリレート、1-ブチル-1-シクロヘキシル(メタ)アクリレート、1-メチル-1-シクロペンチル(メタ)アクリレート、1-エチル-1-シクロペンチル(メタ)アクリレート、1-プロピル-1-シクロペンチル(メタ)アクリレート、1-ブチル-1-シクロペンチル(メタ)アクリレート、1-アダマンチル-1-メチルエチル(メタ)アクリレート、1-ビスクロ[2.2.1]ヘプチル-1-メチルエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル

酸アルキルエステル;マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル;フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル;スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニールトルエン、*p*-メトキシスチレン等の芳香族ビニル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ラジカル重合性単量体;アクリルアミド、メタクリルアミド、トリフルオロメタンスルホニルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミド結合含有ラジカル重合性単量体;酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニル類;塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有ラジカル重合性単量体;1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ジメチルブタジエン等の共役ジオレフィン類を用いることができる。また、水酸基含有(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリルレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリルレート、2-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリルレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリルレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリルレート、3, 5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリルレート、等が挙げられ、これらのうち、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリルレートが好ましい。

これらの単量体は単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0018] 本発明のアルカリ可溶性樹脂は、フッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位を含む樹脂であることが好ましい。

フッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位としては、少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位、および/または、フルオロアルキル基を側鎖に有する繰返し単位であることが好ましい。特に少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。

フルオロアルキル基を側鎖に有する繰返し単位を単独で含む場合、樹脂成分として酸解離性基を含む繰返し単位を含むことが好ましい。また、フッ素原子を含まない基をその側鎖に有する繰返し単位を含む樹脂の場合にも樹脂成分として酸解離性

基を含む繰返し単位を含むことが好ましい。これら酸解離性基を含むことにより、放射線照射した後、アルカリ現像液に溶解する樹脂が得られる。

- [0019] アルカリ可溶性樹脂成分として、少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位を含む場合、その割合は10重量%以上含むことが好ましく、20重量%以上含むことがさらに好ましく、特に30重量%含むことが好ましい。10重量%未満であると現像液であるアルカリ水溶液への溶解性が低くなり該上層膜の除去ができずに現像後のレジストパターン上に残渣が発生してしまうおそれがある。

また、アルカリ可溶性樹脂成分として、フルオロアルキル基を側鎖に有する繰返し単位を含む場合、その割合は90重量%以下である。90重量%をこえると炭素数6以下の1価アルコールに対する溶解性が著しく乏しくなり上層膜組成物として調製できなくなる。または製膜後に現像液であるアルカリ水溶液への溶解性が低下し、現像後に完全に取り除くことができなくなるおそれがある。これらの不具合は両方同時に生じる場合がある。

- [0020] アルカリ可溶性樹脂成分として、カルボキシル基を有する繰返し単位を含む場合は、カルボキシル基の含有量は、通常3重量%〜50重量%であり、好ましくは3〜40重量%、特に好ましくは3〜30重量%である。含有量が少なすぎると現像液であるアルカリ水溶液への溶解性が低くなり該当上層膜の除去ができずに現像後のレジストパターン上に残渣が発生してしまうおそれがある。また、この繰返し単位が多すぎると、液浸露光時の水に対する安定性が低くなり露光時に水に溶出し投影露光装置のレンズを汚染するおそれがある。

アルカリ可溶性樹脂成分として、カルボキシル基を有する繰返し単位を含まない場合は、フェノール部位を有する繰返し単位、および $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位の合計含有量は、通常20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、特に好ましくは40重量%以上である。これらの繰返し単位が、少なすぎると現像液であるアルカリ水溶液への溶解性が低くなり該当上層膜の除去ができずに現像後のレジストパターン上に残渣が発生してしまうおそれがある。また、これらの繰返し単位が多すぎると、液浸露光時の水に対する安

定性が低くなり露光時に水に溶出し投影露光装置のレンズを汚染するおそれがある。

[0021] 上記アルカリ可溶性樹脂には、現像液への溶解性を制御するために、上記したカルボキシル基を側鎖に有するラジカル重合性単量体またはフェノール部位を有するラジカル重合性単量体を共重合することができる。

また、フェノール部位を有するラジカル重合性単量体に由来する構成単位の割合は、ArF露光用に用いるときは、その193nmでの光の吸収が多いことから、20重量%以下が好ましい。

上記他のラジカル重合性単量体または酸解離性基含有単量体に由来する構成単位の割合は、(1)アルカリ可溶性樹脂成分として、カルボキシル基を有する繰返し単位を含む場合は、通常20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上で、特に好ましくは40重量%以上である。(2)アルカリ可溶性樹脂成分として、カルボキシル基を有する繰返し単位を含まない場合は、通常80重量%以下であり、好ましくは70重量%以下で、特に好ましくは60重量%以下である。

[0022] アルカリ可溶性樹脂を製造する際に用いられる重合溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノ

ン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類; 酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

[0023] また、ラジカル共重合における重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2-メチルプロピオン酸メチル)、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物; ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、1, 1'-ビス-(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物および過酸化水素などを挙げることができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせるとレドックス型の開始剤としてもよい。

[0024] 上記方法で得られるアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(以下、Mwと略称する)はゲルパーミエーションクロマト法ポリスチレン換算で通常2, 000~100, 000であり、好ましくは2, 500~50, 000、より好ましくは3, 000~20, 000である。この場合、アルカリ可溶性樹脂のMwが2, 000未満では、上層膜としての耐水性および機械的特性が著しく低く、一方100, 000をこえると、後述する溶媒に対する溶解性が著しく悪い。また、樹脂のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、Mnと略称する)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~3である。

なお、樹脂は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、上層膜としての塗布性とアルカリ現像液への均一な溶解性をさらに改善することができる。樹脂の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げること

ができる。本発明において、樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0025] 本発明の液浸用上層膜形成組成物を構成する溶媒は、上記アルカリ可溶性樹脂を溶解させるとともに、フォトレジスト膜上に塗布するに際し、そのフォトレジスト膜とインターミキシングを起こすなどしてリソグラフィーの性能を劣化させることがない溶媒が使用できる。

そのような溶媒としては、炭素数6以下の1価アルコールを含む溶媒が挙げられる。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、n-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール等が挙げられ、特にエタノール、イソプロパノールが好ましい。最も好ましい溶媒はイソプロパノールである。これらの炭素数6以下のアルコールは、単独でも、2種以上の組み合わせにても使用することができる。

また、安全上の理由、とくに沸点、引火点の観点から、上記の内、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、3-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノールが好ましい。

[0026] また、該上層膜をフォトレジスト膜上に塗布するに際し、塗布性を調整する目的で、他の溶媒を混合することもできる。他の溶媒は、フォトレジスト膜を浸食せずに、かつ上層膜を均一に塗布する作用がある。

他の溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエー

テル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類、水が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類、水が好ましい。

[0027] 上記、他の溶媒の配合割合は、溶媒成分中の30重量%以下であり、好ましくは20重量%以下である。30重量%をこえると、フォトレジスト膜を浸食し、上層膜との間にインターミキシングを起こすなどの不具合を発生し、フォトレジストの解像性能を著しく劣化させる。

[0028] 本発明の液浸用上層膜形成組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を配合することもできる。

界面活性剤としては、例えばBM-1000、BM-1100(以上、BMケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(以上、旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428(以上、東レダウコーニングシリコン(株)製)などの商品名で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。



これらの界面活性剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

[0029] 本発明のフォトレジストパターン形成方法について説明する。

基板上にフォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成する工程において、基板は、例えばシリコンウェハ、アルミニウムで被覆したウェハ等を用いることができる。また、レジスト膜の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等が開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくことができる。

使用されるフォトレジストは、特に限定されるものではなく、レジストの使用目的に応じて適時選定することができる。レジストの例としては、酸発生剤を含有する化学増幅型のポジ型またはネガ型レジスト等を挙げることができる。

本発明の組成物で形成される液浸用上層膜を用いる場合、特にポジ型レジストが好ましい。化学増幅型ポジ型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、重合体中の酸解離性有機基が解離して、例えばカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

フォトレジスト膜は、フォトレジスト膜を形成するための樹脂を適当な溶媒中に、例えば0.1〜20重量%の固形分濃度で溶解したのち、例えば孔径30nm程度のフィルターでろ過して溶液を調製し、このレジスト溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布方法により基板上に塗布し、予備焼成(以下、「PB」という。)して溶媒を揮発することにより形成する。なお、この場合、市販のレジスト溶液をそのまま使用できる。

[0030] 該フォトレジスト膜に上記液浸用上層膜形成組成物を用いて上層膜を形成する工程は、フォトレジスト膜上に本発明の上層膜形成組成物を塗布し、通常、再度焼成することにより、本発明の上層膜を形成する工程である。この工程は、フォトレジスト膜を保護することと、フォトレジスト膜より液体へレジスト中に含有する成分が溶出することにより生じる投影露光装置のレンズの汚染を防止する目的で上層膜を形成する工程

である。

上層膜の厚さは $\lambda / 4m$  ( $\lambda$ は放射線の波長、 $m$ は上層膜の屈折率)の奇数倍に近いほど、レジスト膜の上側界面における反射抑制効果が大きくなる。このため、上層膜の厚さをこの値に近づけることが好ましい。なお、本発明においては、レジスト溶液塗布後の予備焼成および上層膜形成組成物溶液塗布後の焼成のいずれかの処理は、工程簡略化のため省略してもよい。

[0031] 該フォトレジスト膜および上層膜に水を媒体として、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射し、次いで現像することにより、レジストパターンを形成する工程は、液浸露光を行ない、所定の温度で焼成を行なった後に現像する工程である。

フォトレジスト膜および上層膜間に満たされる水はpHを調整することもできる。特に純水が好ましい。

液浸露光に用いられる放射線は、使用されるフォトレジスト膜およびフォトレジスト膜と液浸用上層膜との組み合わせに応じて、例えば可視光線;g線、i線等の紫外線;エキシマレーザ等の遠紫外線;シンクロトロン放射線等のX線;電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を選択使用することができる。特にArFエキシマレーザ(波長193nm)あるいはKrFエキシマレーザ(波長248nm)が好ましい。

また、レジスト膜の解像度、パターン形状、現像性等を向上させるために、露光後に焼成(以下、「PEB」という。)を行なうことが好ましい。その焼成温度は、使用されるレジスト等によって適宜調節されるが、通常、30〜200℃程度、好ましくは50〜150℃である。

次いで、フォトレジスト膜を現像液で現像し、洗浄して、所望のレジストパターンを形成する。この場合、本発明の液浸用上層膜は別途剥離工程に付する必要はなく、現像中あるいは現像後の洗浄中に完全に除去される。これが本発明の重要な特徴の1つである。

[0032] 本発明におけるレジストパターンの形成に際して使用される現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノール

ルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4, 3, 0]-5-ノナン等を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。また、これらの現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤を適量添加することもできる。上記アルカリ性水溶液を用いて現像した場合は、通常、現像後水洗する。

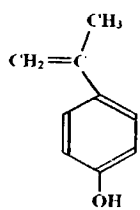
## 実施例

### [0033] 樹脂合成例1

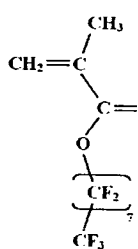
放射線照射時の水に安定な膜を形成でき、レジストパターン形成後の現像液に溶解する樹脂(A-1)～(A-8)を以下に示す方法により合成した。また、比較用樹脂(A-32)を以下に示す方法により合成した。なお、樹脂(A-1)～(A-8)および比較用樹脂(A-32)のMwおよびMnは、東ソー(株)製高速GPC装置(型式「HLC-8120」)に東ソー(株)製のGPCカラム(商品名「G2000H<sub>XL</sub>」;2本、「G3000H<sub>XL</sub>」;1本、「G4000H<sub>XL</sub>」;1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶剤テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

また、各樹脂合成に用いた上記(M-1)～(M-3)以外の単量体を式(M-4)～(M-14)として以下に表す。

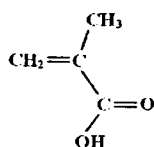
[化4]



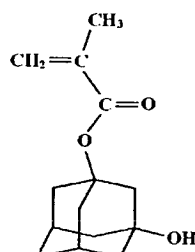
(M-4)



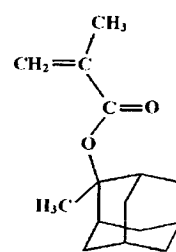
(M-5)



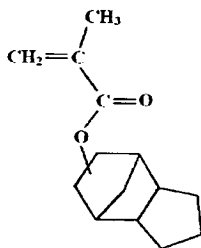
(M-6)



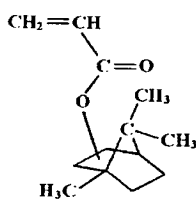
(M-7)



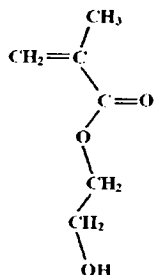
(M-8)



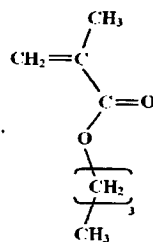
(M-9)



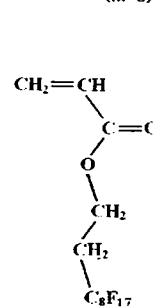
(M-10)



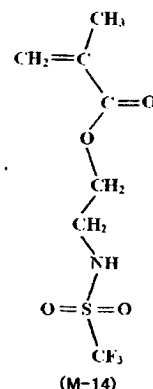
(M-11)



(M-12)



(M-13)



(M-14)

[0034] 樹脂(A-1)は、式(M-1)で表される単量体を50g、式(M-6)で表される単量体を5g、式(M-11)で表される単量体を25g、式(M-12)で表される単量体を20g、および2, 2'-アゾビス-(2-メチルプロピオン酸メチル)6.00gをメチルエチルケトン200gに溶解し、均一溶液としたモノマー溶液を準備した。そして、メチルエチルケトン100gを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージ後、フラスコ内を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に調製した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて、10ml/5分の速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点として、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を30℃以下に冷却し、次いで該反応溶液をヘプタン2000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。

ろ別した白色粉末をヘプタン400gと混合してスラリーとして攪拌する操作を2回繰返して洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂(A-1)を得た(89g、収率89重量%)。樹脂(A-1)は、Mwが7300であった。

以下、表1に示す組成の樹脂を同様な手法で合成した。各樹脂の収率およびMwを表1に示す。表1の単位はgである。

[0035] [表1]

樹脂	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12	Mw	収率(%)
A-1	50	-	-	-	-	5	-	-	-	-	25	20	7300	89
A-2	70	-	-	-	-	-	-	20	-	-	10	-	6800	88
A-3	-	40	-	-	20	5	-	-	35	-	-	-	6400	86
A-4	-	60	-	-	-	-	30	-	-	-	10	-	6800	86
A-5	-	80	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	7400	87
A-6	-	-	60	-	-	-	-	10	20	-	10	-	7100	84
A-7	-	-	-	-	50	20	30	-	-	-	-	-	7200	83
A-8	-	-	-	70	10	-	-	-	-	-	20	-	6800	81
A-32	-	-	-	-	50	-	10	-	-	-	40	-	7900	87

# [0036] 樹脂合成例2

樹脂(A-9)～(A-31)を表2に示す配合(単位、g)により合成した。

表2に示す重量の単量体および開始剤(2, 2'-アゾビス-(2-メチルプロピオン酸メチル))を200gのイソプロパノールに溶解した単量体溶液を準備した。温度計および滴下漏斗を備えた1500mlの三つ口フラスコにイソプロパノール100gを加え、30分間窒素パージを行なった。フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら、80℃になるように加熱した。滴下漏斗に先ほど準備した単量体溶液を加え、3時間かけて滴下した。滴下終了後さらに3時間反応を続け、30℃以下になるまで冷却して重合液を得た。

樹脂(A-9)～(A-18)については「後処理法(1)」、樹脂(A-19)～(A-31)については「後処理法(2)」の方法により後処理を行なった。それぞれの方法を以下に示す。

## 後処理法(1):

上記重合液を、攪拌している3000gのn-ヘプタンに20分かけて滴下を行ない、さらに1時間攪拌を続けた。得られたスラリー溶液をブフナー漏斗で濾過し、得られた白色粉末を600gのn-ヘプタンに加え攪拌し、スラリー溶液を調製し、再度ブフナー漏斗にて濾過を行なった。得られた粉末を50℃に設定した真空乾燥機で24時間乾燥を行なった。得られた粉末のMw、Mw/Mn(分子量の分散度)、および収率(重量%)を測定した。結果を表2に示す。

## 後処理法(2):

上記重合液を、200gになるまで濃縮し、メタノール200gとn-ヘプタン1600gとともに分液漏斗に移し、十分攪拌した後下層を分離した。その下層、メタノール200gとn

ーヘプタン1600gを混合し分液漏斗に移し、下層を分離した。ここで得た下層を1-ブタノールまたは4-メチル-2-ペンタノールに溶剤置換を行なった。溶剤置換を行なったサンプルの固形分濃度は、樹脂溶液0.3gをアルミ皿に載せ140℃に加熱したホットプレート上で2時間加熱を行なったときの残渣の重量から算出し、その後の上層膜溶液調製と収率計算に利用した。得られた樹脂溶液のMw、Mw/Mn(分子量の分散度)、および収率(重量%)を測定した。結果を表2に示す。

[0037] [表2]

樹脂	M-1	M-2	M-3	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-13	M-14	開始剤	Mw	Mw/Mn	収率(%)
A-9	17.7	-	-	12.7	69.6	-	-	-	-	-	-	9.0	7800	2.30	95
A-10	-	14.9	-	13.1	72.0	-	-	-	-	-	-	9.3	6800	1.82	98
A-11	-	-	-	13.5	74.2	12.3	-	-	-	-	-	9.6	7500	1.88	93
A-12	-	-	-	13.6	74.8	-	11.6	-	-	-	-	9.7	6900	1.87	94
A-13	-	-	-	11.8	64.6	-	-	-	-	23.6	-	8.4	7000	1.82	78
A-14	-	-	-	9.4	34.3	-	-	-	-	56.4	-	6.7	6600	1.55	70
A-15	-	-	-	13.3	73.2	-	-	-	-	-	13.5	9.5	7600	2.00	97
A-16	-	41.4	-	8.1	44.4	-	-	-	6.1	-	-	8.6	7300	1.81	95
A-17	47.3	-	-	11.3	41.4	-	-	-	-	-	-	8.1	8200	2.00	80
A-18	-	-	-	21.0	57.6	-	13.4	-	7.9	-	-	11.2	7100	1.90	90
A-19	-	67.8	-	-	27.2	-	-	-	5.0	-	-	7.1	8000	1.77	84
A-20	-	-	-	14.2	-	-	-	-	-	85.8	-	6.1	6500	1.85	70
A-21	-	83.3	-	-	16.7	-	-	-	-	-	-	6.5	8100	1.77	80
A-22	-	65.1	-	-	34.9	-	-	-	-	-	-	6.8	8500	1.71	83
A-23	34.4	65.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.9	7800	1.94	81
A-24	-	88.3	-	-	-	-	11.7	-	-	-	-	6.5	6800	1.84	78
A-25	-	87.7	-	-	-	12.3	-	-	-	-	-	6.5	6200	1.82	84
A-26	-	76.3	-	-	-	-	-	-	-	23.7	-	5.6	6300	1.69	76
A-27	-	50.6	-	14.8	-	34.5	-	-	-	-	-	9.1	7200	1.72	81
A-28	-	77.5	-	-	-	17.6	-	-	4.9	-	-	6.9	7700	1.90	85
A-29	-	-	73.6	-	-	26.4	-	-	-	-	-	6.9	7800	1.81	79
A-30	-	88.9	-	-	-	-	-	11.1	-	-	-	6.5	6400	1.75	82
A-31	-	100.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.3	6700	1.81	86

[0038] 実施例1～実施例47および比較例1～比較例4

液浸用上層膜形成組成物を上記樹脂(A-1)～(A-32)を用いて作製した。

表1および表2に示す樹脂1gを、表3に示す溶媒99gに加え2時間攪拌した後、孔径200nmのフィルターでろ過して溶液を調製した。なお、表2において、IPAはイソプロパノールを、n-BuOHはノルマルブタノールを、t-BuOHはターシャリーブタノールを、PGMEはプロピレングリコールモノメチルエーテルを、PGはプロピレングリコールを、MEKはメチルエチルケトン、3M2Pは3-メチル-2-ペンタノールを、4M2Pは4-メチル-2-ペンタノールをそれぞれ表す。表3において混合溶媒の場合の溶媒比は重量比を表す。

得られた上層膜形成組成物の評価を次に示す方法で行なった。結果を表3に示す。

#### (1) 溶解性の評価方法

実施例1〜28および比較例1〜4については、表3に示す溶媒99gに該上層膜用樹脂1gを加え、スリーワンモーターを使用して100rpm、3時間攪拌したのち、この混合物が均一な溶液となっていれば溶解性が良好であると判断して「○」、溶け残りや白濁が見られれば溶解性が乏しいとして「×」とした。

実施例29〜47については、評価溶液の調製と同じ要領で合成した樹脂溶液に必要な溶媒を必要量加え、スリーワンモーターを使用して100rpm、3時間攪拌したのち、この混合物が均一な溶液となっていれば溶解性が良好であると判断して「○」、溶け残りや白濁が見られれば溶解性が乏しいとして「×」とした。

#### [0039] (2) 上層膜除去性の評価方法

CLEAN TRACK ACT8(東京エレクトロン(株))にて8インチシリコンウェハ上に上記上層膜をスピコート、90℃、60秒ベークを行ない、膜厚32nmの塗膜を形成した。膜厚はラムダエースVM90(大日本スクリーン(株))を用いて測定した。本塗膜をCLEAN TRACK ACT8で60秒間パドル現像(現像液2.38%TMAH水溶液)を行ない、振り切りによりスピンドライした後、ウェハ表面を観察した。このとき、残渣がなく現像されていれば、除去性「○」、残渣が観察されれば「×」とした。

#### (3) インターミキシングの評価方法

予めHMDS処理(100℃、60秒)を行なった8インチシリコンウェハ上にJSR ArF AR1221Jをスピコート、ホットプレート上で90℃、60秒PBを行ない所定膜厚(300nm)の塗膜を形成した。本塗膜上に、上記液浸用上層膜組成物をスピコート、PB(90℃、60秒)により膜厚32nmの塗膜を形成した後、CLEAN TRACK ACT8のリンズノズルより超純水をウェハ上に60秒間吐出させ、4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライを行ない、次いで同CLEAN TRACK ACT8でLDノズルにてパドル現像を60秒間行ない、上記上層膜を除去した。なお、この現像工程では現像液として2.38%TMAH水溶液を使用した。液浸用塗膜は、現像工程により除去されるが、レジスト塗膜は未露光であり、そのまま残存する。当工程の前後にてラムダエ

ースVM90(大日本スクリーン(株))で膜厚測定を行ない、レジスト膜厚の変化が0.5%以内であれば、レジスト塗膜と液浸用上層膜間でのインターミキシングが無いと判断して「○」、0.5%をこえたときは「×」とした。

[0040] (4) 液浸用上層膜組成物の水への安定性評価(耐水性)

8インチシリコンウェハ上にスピコート、PB(90℃、60秒)により液浸用上層膜組成物の塗膜(膜厚30nm)を形成し、ラムダエースVM90で膜厚測定を行なった。同基板上に、CLEAN TRACK ACT8のリンスノズルより超純水をウェハ上に60秒間吐出させた後、4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。この基板を、再び膜厚測定した。このときの膜厚の減少量が初期膜厚の0.5%以内であれば、安定と判断して「○」、0.5%をこえれば「×」とした。

[0041] (5) パターニング評価

(5-1) レジストパターンの評価方法(ArF露光)

上記上層膜を使用したレジストのパターニングの評価方法を記す。

8インチシリコンウェハ上に下層反射防止膜ARC29A(ブルワーサイエンス社製)をスピコートにより膜厚77nm(PB205℃、60秒)で塗膜を形成した後、JSR ArF A R1221Jのパターニングを実施した。AR1221Jは、スピコート、PB(130℃、90秒)により膜厚205nmとして塗布し、PB後に本上層膜をスピコート、PB(90℃、60秒)により膜厚32nmの塗膜を形成した。ついで、ArF投影露光装置S306C(ニコン(株))で、NA:0.78、シグマ:0.85、2/3Annの光学条件にて露光(露光量30mJ/cm<sup>2</sup>)を行ない、CLEAN TRACK ACT8のリンスノズルより超純水をウェハ上に60秒間吐出させた後、4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。その後、CLEAN TRACK ACT8ホットプレートにてPEB(130℃、90秒)を行ない、同CLEAN TRACK ACT8のLDノズルにてパドル現像(60秒間)、超純水にてリンス、次いで4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。

本基板を走査型電子顕微鏡(日立計測器(株)製S-9360)で90nmライン、90nmスペースのマスクパターンに該当するパターンを観察した。このとき、パターンの倒れ、スペースに該当する部分に未現像のレジスト残り、パターンのうねりがなく、良好なレジストパターンが得られた場合を「○」、上記のいずれかの現象が観察され良好なパ



ターンが得られなかった場合を「×」とする。「－」は評価していないことを表す。

[0042] (5-2)レジストパターンの評価方法(KrF露光)

本評価は、ArFレジスト上に本件上層膜を塗布し、KrF(248nm)で露光して、得られたパターンの評価方法である。

8インチシリコンウェハ上に下層反射防止膜DUV42(日産化学工業製)をスピコートにより膜厚60nm(PB205℃、60秒)で塗膜を形成した後、JSR ArF AR1221Jのパターニングを実施した。AR1221Jは、スピコート、PB(130℃、90秒)により膜厚205nmとして塗布し、PB後に本上層膜をスピコート、PB(90℃、60秒)により膜厚40nmの塗膜を形成した。ついで、KrF投影露光装置S203B(ニコン(株))で、NA:0.68、シグマ:0.75、2/3Annの光学条件にて露光(露光量100mJ/cm<sup>2</sup>)を行ない、CLEAN TRACK ACT8のリンズノズルより超純水をウェハ上に60秒間吐出させた後、4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。その後、CLEAN TRACK ACT8ホットプレートにてPEB(130℃、90秒)を行ない、同CLEAN TRACK ACT8のLDノズルにてパドル現像(60秒間)、超純水にてリンス、次いで4000rpmで15秒間振り切りによりスピンドライした。

本基板を走査型電子顕微鏡(日立計測器(株)製S-9360)で150nmライン、150nmスペースのマスクパターンに該当するパターンを観察した。このとき、パターンの倒れ、スペースに該当する部分に未現像のレジスト残り、パターンのうねりがなく、良好なレジストパターンが得られた場合を「○」、上記のいずれかの現象が観察され良好なパターンが得られなかった場合を「×」とする。「－」は評価していないことを表す。

[0043] [表3]

		樹脂	溶媒	溶解性	除去性	インターミキシング	耐水性	ハターニング	
								KrF	ArF
実施例	1	A-1	IPA	○	○	○	○	-	○
	2	A-2	IPA	○	○	○	○	-	○
	3	A-2	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	4	A-2	t-BuOH	○	○	○	○	-	○
	5	A-2	IPA/PGME = 95/5	○	○	○	○	-	○
	6	A-3	IPA	○	○	○	○	-	○
	7	A-4	IPA	○	○	○	○	-	○
	8	A-5	IPA	○	○	○	○	-	○
	9	A-6	IPA	○	○	○	○	-	○
	10	A-6	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	11	A-6	IPA/PGME = 95/5	○	○	○	○	-	○
	12	A-7	IPA	○	○	○	○	-	○
	13	A-8	IPA	○	○	○	○	-	○
	14	A-1	4M2P	○	○	○	○	-	○
	15	A-1	3M2P	○	○	○	○	-	○
	16	A-9	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	17	A-10	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	18	A-11	4M2P	○	○	○	○	-	○
	19	A-12	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	20	A-13	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	21	A-13	4M2P	○	○	○	○	-	○
	22	A-14	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	23	A-14	n-BuOH/4M2P = 30/70	○	○	○	○	-	○
	24	A-15	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	25	A-16	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	26	A-17	4M2P	○	○	○	○	-	○
	27	A-17	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	28	A-18	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	29	A-19	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	30	A-19	n-BuOH/4M2P = 50/50	○	○	○	○	-	○
	31	A-20	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	32	A-21	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	33	A-22	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	34	A-23	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	35	A-23	4M2P	○	○	○	○	-	○
	36	A-24	4M2P	○	○	○	○	-	○
	37	A-24	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	38	A-25	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	39	A-25	4M2P	○	○	○	○	-	○
	40	A-26	4M2P	○	○	○	○	-	○
	41	A-26	n-BuOH/4M2P = 50/50	○	○	○	○	-	○
	42	A-27	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	43	A-28	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	44	A-29	n-BuOH/4M2P = 50/50	○	○	○	○	-	○
	45	A-30	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	46	A-31	n-BuOH	○	○	○	○	-	○
	47	A-31	n-BuOH/4M2P = 70/30	○	○	○	○	-	○
比較例	1	A-1	PGME	○	○	x	○	-	-
	2	A-2	PG	○	○	○	x	-	-
	3	A-3	MEK	○	○	x	○	-	-
	4	A-32	IPA	○	x	○	○	-	-

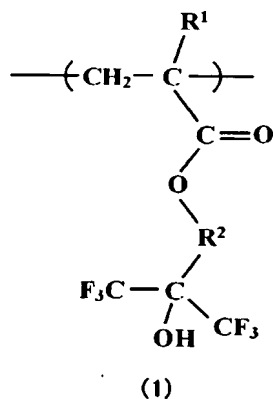
## 産業上の利用可能性

[0044] 本発明の液浸用上層膜を形成するための組成物は、放射線照射時の水に安定な膜を形成しレジストパターン形成後の現像液に溶解する樹脂と、炭素数6以下の1価アルコールを含む溶媒とからなるので、液浸露光時にレンズおよびフォトリソ膜を保護し、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを形成することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

## 請求の範囲

- [1] レンズとフォトレジスト膜との間に水を介して放射線照射する液浸露光装置を用いるときに、前記フォトレジスト膜に被覆される液浸用上層膜形成組成物であって、  
 該組成物は、前記放射線照射時に前記水に安定な膜を形成し、その後の現像液に溶解する樹脂と、炭素数6以下の1価アルコールを含む溶媒とからなることを特徴とする液浸用上層膜形成組成物。
- [2] 前記樹脂は、フッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位を含むことを特徴とする請求項1記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [3] 前記フッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位は、少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位およびフルオロアルキル基を側鎖に有する繰返し単位から選ばれた少なくとも1つの繰返し単位であることを特徴とする請求項2記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [4] 前記フッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位は、少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位であることを特徴とする請求項3記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [5] 前記 $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位が、下記式(1)で表される繰返し単位であることを特徴とする請求項3記載の液浸用上層膜形成組成物。

[化1]



(式(1)において $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^2$ は有機基を、それぞれ表す)

- [6] 前記有機基が2価の炭化水素基であることを特徴とする請求項5記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [7] 前記2価の炭化水素基は、脂肪族環状炭化水素基とビストリフルオロメチルーヒドロキシメチル基との間に炭素数1〜4のアルキレン基が挿入された基であることを特徴とする請求項6記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [8] 前記2価の炭化水素基は、2, 5-ノルボルニレン基を含む炭化水素基または1, 2-プロピレン基であることを特徴とする請求項6記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [9] 前記樹脂は、アルカリ性水溶液を用いる現像時に、該アルカリ性水溶液に溶解するアルカリ可溶性樹脂であることを特徴とする請求項1記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [10] 前記アルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基を有する繰返し単位、フェノール部位を有する繰返し単位、およびフッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位から選ばれる少なくとも1つの繰返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする請求項9記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [11] 前記フッ素原子を含む基をその側鎖に有する繰返し単位は、少なくとも $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアルコール性水酸基をその側鎖に有する繰返し単位およびフルオロアルキル基を側鎖に有する繰返し単位から選ばれた少なくとも1つの繰返し単位であることを特徴とする請求項10記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [12] 前記炭素数6以下の1価アルコールを含む溶媒は、炭素数6以下の1価アルコールを少なくとも65重量%以上含む溶媒であることを特徴とする請求項1記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [13] 前記炭素数6以下の1価アルコールは、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、3-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノールから選ばれた少なくとも1つの1価アルコールであることを特徴とする請求項12記載の液浸用上層膜形成組成物。
- [14] 基板上にフォトレジストを塗布してフォトレジスト膜を形成する工程と、該フォトレジスト膜に上層膜を形成する工程と、該フォトレジスト膜および上層膜に水を媒体として、所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射し、次いで現像することにより、

レジストパターンを形成する工程とを備えてなるフォトリジストパターン形成方法であって、

前記上層膜を形成する工程が請求項1記載の液浸用上層膜形成組成物を用いて上層膜を形成する工程であることを特徴とするフォトリジストパターン形成方法。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**